PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentkinssifikation 5: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/03734 A1 (43) Internationales G01N 27/12 Veröffentlichungsdatum: 21. Marz 1991 (21.03.91)

PCT/AT90/00084 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 1990 (29.08.90)

(30) Prioritätsdaten:

29. August 1989 (29.08.89) A 2033/89 AΤ 9. Mārz 1990 (09.03.90) AT A 571/90

(71) Annelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AT & S AUSTRIA TECHNOLOGIE & SYSTEM TECHNIK GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; Fabrikgasse 13, A-8700 Leoben (AT). LENZING AKTIENGESELL-SCHAFT [AT/AT]; Werkstraße 2-4, A-4860 Lenzing (AT).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MITTER, Helmut [AT/AT]: Waldsiedlung 12, A-4202 Hellmansödt (AT). SCHARIZER, Walter [AT/AT]; Haid 51, A-4210 Gallnenkirchen (AT). SÖLLRADL, Herbert [AT/DE]; Forststraße 27, D-8261 Emmerting (DB). ROSSAK, Norbert [AT/AT]; Welsern 22, A-4872 Neukirchen a.d. Vöckla (AT).

(74) Anwilte: KRETSCHMER, Adolf usw. : Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).

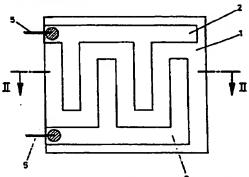
(81) Bestimmungsstaatea: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: USE OF A SWELLABLE PLASTIC AND PROCESS FOR MAKING A RESISTIVE MOISTURE SENSOR

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES QUELLFÄHIGEN KUNSTSTOFFES, SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTEL-LUNG EINES RESISTIVEN FEUCHTIGKEITSSENSORS



(57) Abstract

The use of a swellable plastic in which additives like carbon, metal particles or the like are dispersed is proposed for the manufacture of a resistive moisture sensor. In a process for making such a resistive moisture sensor, swellable plastics, especially polyimides and/or copolyimides, are dissolved in a polar solvent like N-methyl pyrrolidone, whereafter conductivity additives like soot are dispersed in the solution and uniformly distributed and then the solution is applied to an inert substrate (1) and dried.

#### (57) Zusammenfassung

Zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors wird die Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit Zusätze, wie Kohlenstoff, Metallstanb od.dgl., dispergiert sind, vorgeschlagen. Bei einem Verfahren zur Herstellung eines derartigen resistiven Feuchtigkeitssensors werden quellfähige Kunststoffe, insbesondere Polyimide und/oder Copolyimide, in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, gelöst, worauf Leitfähigkeitszusätze, wie z.B. Ruß, in der Lösung dispergiert und homogen verteilt werden und anschließend die Lösung auf einen inerten Träger (1) aufgebracht und getrocknet wird.

Siehe Rückseite

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT90/00084

	M OF EUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
Int.Cl.5	tional Patient Classification (IPC) or to both National Classification and IPC	_	
Inc.CI.5	G01N 27/12	·	
II. FIELDS SEARCE	HIED		
	Minimum Documentation Searched :		
Classification System	Classification Symbols		
Int.Cl.5	GOIN		
	<u> </u>		
	Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched		
III. DOCUMENTS	CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category • Cita	tion of Document, 14 with indication, where appropriate, of the relevant passages 4-	Relevant to Claim No. 13	
	A, 3848218 (WAKABAYASHI) 12 November 1974; see column 2, line 29- column 4, line 55; column 9, lines 13-34 abstract, figure 1	1,2	
Y A	-	5 3,4,6-8	
	A, 1464605 (NIPPON SHEET GLASS CO.) 16 February 1977 see page 3, lines 40-90; page 4, lines	1,2	
A	71-90; figures 1,2	3,5	
	A, 4761710 (S.G.L. CHEN) 2 August 1988 see column 2, line 46- column 3, line 18 abstract, figures 1-3	5	
A		2	
	A, 3582728 (P.E. THOMA) 1 June 1971 see column 2, lines 3-74; abstract; figures 1,2	1,2,5	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.  "E" earlier document but published on or after the international fixing date.  "L" document which may throw doubts on priority claimfa) or which is clear to establish the publication date of another contains or other special reason tas specified.  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other resents.  "P" document published prior to the extensional fixing date but later than the priority date at all made of the same patient family.  "E" inter document published after the extensional fixing date or priority date and not in contacted of the same patient family document member of the same patient family.			
Date of the Actual Co	ompletion of the International Search   Date of Mailing of this International Se	arch Report	
	er 1990 (30.11.90) 18 December 1990		
International Searchi	ng Authority   Suprature of Authorized Officer		
European 1	Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1935)

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

AT 9000084

SA . 39953

This annex first the parent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/12/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3848218	12-11-74	JP-A,B,C49067685 CA-A- 989478 DE-A- 2347389 FR-A- 2199886 GB-A- 1445694 NL-A- 7312998	01-07-74 18-05-76 28-03-74 12-04-74 11-08-76 22-03-74
GB-A- 1464605	16-02-77	JP-A- 50098390 JP-A- 50101083 JP-A- 50126075 JP-A,B,C50038236 JP-A,B,C50075480 DE-A- 2439119 FR-A,B 2241070 US-A- 3983527	05-08-75 11-08-75 03-10-75 09-04-75 20-06-75 27-02-75 14-03-75 28-09-76
US-A- 4761710	02-08-88	None :	
US-A- 3582728	01-06-71	DE-A,B,C 2010220 FR-A,B 2034689 GB-A- 1297014	17-09-70 11-12-70 22-11-72

FORM POOP

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT . 90/00084 1. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS toel mobileren Klassifikationstembolen sind alle anzu jouentS Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC G 01 N 27/12 Int.Cl<sup>5</sup> II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprufstoff? Xlassifikationssymmole Klassifikanonstystem Int.CI.5 G 01 N Recnerchisete nicht zum Mincestpruferoff gehorende Veroffentlichungen, soweit diess unter die recharchierten Sachgebiete follen IIL EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN Art. | Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderrich unter Angabe der maßgablichen Teila 12 Setr. Ansonich Nr. 13 1,2 US, A, 3848218 (WAKABAYASHI) X 12. November 1974 siehe Spalte 2, Zeile 29 - Spalte 4, Zeile 55; Spalte 9, Zeilen 13-34; Zusammenfassung; Pigur 1 Y 3,4,6-8 A GB, A, 1464605 (NIPPON SHEET GLASS CO.) 1,2 X 16. Februar 1977 siehe Seite 3, Zeilen 40-90; Seite 4, Zeilen 71-90; Figuren 1,2 3,5 · A 5 US, A, 4761710 (S.G.L. CHEN) 2. August 1988 Y siehe Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 18; Zusammenfassung; Figuren 1-3 \* Besondere Kateporien von angegebenen Veroffandienungen 10:
"A" Veroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuseren ist Solters Veröffentlichung, als nach dem internationalen An-meldedatum oder dem Prioritatioatum veraffantiont worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mir zum Verstandnis des der Erfindung zugrundsliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffantlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Sepeutung; die besitsbruch-te Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätig-keit beruhend betrachtet werden "L" Veroffentlichung, die geeignet ist, einen Priomtissensoruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Varöffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beligt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angogeben ist (wie ausgeführt) Veroffentlichung von besonderer Gedeutung; die beanspruch-te Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tetigkeit be-ruhend betrechtet werden, wenn die Veroffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veroffentlichungen dieser Kate-gorte in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheilagend ist "O" Veröffentlichung, die sich auf eine müncziche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeda-tum, aber nach dem beanspruchten Prioritersdotum veröffent-"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist licht weeden ist IV. BESCHEINIGUNG Absendadatum des internationalen Rachercharperichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18.12.90 30. November 1990 Unterschrift das bevollmachtigtan Begisnstätan Internationals Recharchenbehords

FOLK

H. Ballesteros

Europäisches Patentemt

ć

Art •	HLAGIGE VERÖF: TLICHUNGEN (Forustzung von Blatt 2)  Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angene der mellgeblichen Teile		_
:		Betr. Antoruc	b N
A			
i	• _	2	
	•		
A	US, A, 3582728 (P.E. THOMA)	1,2,5	
. !	1. Juni 1971	1,2,3	
- 1	siehe Spalte 2, Zeilen 3-74; Zusammenfassung; Figuren 1,2		
	riguten 1,2		
J			
į			
	· .		
i			
1			
ł			•
1			
	j		
į	,		
- I			
İ			
		•	
- 1			
			•
			•
1			
1	,		
			••
1	· ·		
-1			
- [			
		•	
- 1			
- 1			
i	• 1		
- 1			
	1		
1			
1	1		
1			•
1		-	
1			
1	1	· . A 1	
1	•		
	1.1/40.1		
1	1.45		
1	The state of the s		

## ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

AT 9000084 39953

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenamten internationalen Recherchenbericht angelitheten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familiennitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentausts um 11/12/90 Diese Angaben dienen nur zur Untersichtung und erfolgen obne Gowiker.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffestlichung
US-A- 3848218	12-11-74	JP-A,B,C49067685 CA-A- 989478 DE-A- 2347389 FR-A- 2199886 GB-A- 1445694 NL-A- 7312998	01-07-74 18-05-76 28-03-74 12-04-74 11-08-76 22-03-74
GB-A- 1464605	16-02-77	JP-A- 50098390 JP-A- 50101083 JP-A- 50126075 JP-A,B,C50038236 JP-A,B,C50075480 DE-A- 2439119 FR-A,B 2241070 US-A- 3983527	05-08-75 11-08-75 03-10-75 09-04-75 20-06-75 27-02-75 14-03-75 28-09-76
US-A- 4761710	02-08-88	Keine	
US-A- 3582728	01-06-71	DE-A,B,C 2010220 FR-A,B 2034689 GB-A- 1297014	17-09-70 11-12-70 22-11-72

#### BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

#### LEDIGLICE ZUR INFORMATION

Code, die zur identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	ES	Spenion	MG	Madagaskar
AU	Australien	PI	Finnland	ML	Mail
88	Barbados	FR	Prantzelch	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gaboo	MW	Maland
BP	Burkina Pesso	GB	Vereinistes Kilniereich	NL	Niederlands
BC	Butgarien	CP	Grinchenland	NO	Norwegen
Ð	Benta	fill	Uozarn	PL	Polico
BR	Brasilien	rr	fraties	80	Russinien
CA	Kanada	37	Sapan	820	Sodan
CP	Zentrale Afrikanhehe Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	88	Schweden
œ	Kongo	KR.	Republik Korca	SN	Seneral
CH	Schweiz .	Ц	Liechteastein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanta	TD	Turbed
DE	Deutschland	ш	Luxembure	TC	Togo
DX	Dinemark	MC	Monac	oUS	Verninteta Stasson von A

₩O 91/03734 PCT/AT90/00084

- 1 -

#### Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, sowie Verfahren zur Herstellung eines resistiven Peuchtigkeitssensors

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit Zusätze, wie Kohlenstoff, z.B. Ruß, Metallstaub od.dgl., dispergiert sind, zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen resistiven Feuchtigkeitssensors.

10

Resistive Feuchtigkeitssensoren, d.h. Feuchtesensoren, die einen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit ändern, sind mit Metall- oder Halbleiteroxiden als feuchtigkeitsempfindlichem Material bekannt. Die ge-15 nannten feuchtigkeitsempfindlichen Materialien kommen hauptsächlich in Form von Sinterkörpern, Keramik, Folien, gebrannten Dickschichtpasten und chemisch abgeschiedenen Belägen zur Anwendung. Derartige Feuchtigkeitssensoren zeichnen sich in den genannten Ausführungsformen durch hohe 20 Empfindlichkeit, d.h. hohe Widerstandsänderung bei Anderung der Feuchtigkeit aus, sind aber nur in geringem Ausmaß stabil und weisen ein relativ träges Ansprechverhalten und insbesondere lange Ansprechzeiten auf. Da das feuchtigkeitsaufnehmende Volumen derartiger Sensoren verhältnismäßig groß 25 ist, läßt sich die träge Ansprechcharakteristik verstehen.

Metall- oder Balbleiteroxid-Feuchtigkeitssensoren weisen darüberhinaus im allgemeinen eine stark nicht-lineare Widerstands-Feuchtigkeits-Charakteristik sowie relativ große 30 Widerstände auf, was den Aufwand in der Auswerteelektronik erhöht. Sensoren der eingangs genannten Art sind beispielsweise aus der DB-PS 16 98 096, DE-OS 27 28 092, der DE-OS 30 24 297, der US-PS 3 453 143 und der DE-AS 29 38 434 zu entnehmen.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, einen resistiven Feuchtesensor zur Verfügung zu stellen, welcher in einfacher Weise herstellbar ist und sich durch gute Linearität der Widerstands-Peuchte-Charakteristik, sowie ein für die Auswertung 5 besonders geeignetes Widerstandsniveau auszeichnet. Erfindungsgemäß wird hiezu vorgeschlagen, einen quellfähigen Kunststoff, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit Zusätze wie Kohlenstoff, Metallstaub od.dgl., dispergiert sind, zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors 10 zu verwenden. Quellfähige Kunststoffe, wie beispielsweise Polyimide, sind im Zusammenhang mit kapazitiven Feuchtigkeitssensoren bereits vorgeschlagen worden. Daß sich quellfähige Kunststoffe mit entsprechenden, die Leitfähigkeit erhöhenden Zusätzen für die Berstellung von resistiven 15 Feuchtigkeitssensoren eignen, lag in keiner Weise nahe. Der Mechanismus für die Funktion eines derartigen quellfähigen Kunststoffes als Matrix für die Leitfähigkeit erhöhende Zusätze zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors ist keineswegs vollständig geklärt. Die überraschend als 20 relativ linear beobachtete Widerstands-Feuchtigkeits-Charakteristik wird darauf zurückgeführt, daß durch das Quellen des quellfähigen Kunststoffes bei zunehmender Feuchtigkeit der relative Abstand der die Leitfähigkeit erhöhenden Zusätze vergrößert wird, so daß eine positive Widerstandsänderung mit 25 steigender Feuchte beobachtet wird. Die Verwendung einer Polymermatrix aus quellfähigem Kunststoff hat hiebei den Vorteil, daß mit relativ dünnen Schichten gearbeitet werden kann, wodurch die Ansprechgeschwindigkeit wesentlich gesteigert werden kann, wobei die Tatsache, daß die Grund-30 leitfähigkeit durch Zusätze, wie Kohlenstoff, z.B. Ruß. Metallstaub od.dgl., erzielt wird, die Möglichkeit bietet, Feuchtigkeitssensoren mit für nachgeschaltete Auswerteelektroniken günstigen Widerstandswerten zu erzeugen, wobei der Widerstandswert in weiten Grenzen einstellbar ist. 35 Uberraschend ist vor allem neben der im wesentlichen linearen positiven Widerstandscharakteristik die hohe

- 3 -

geschwindigkeit, welche eine deutliche Verbesserung bei besonders einfacher Herstellung des Peuchtigkeitssensors mit sich bringt. Mit Vorteil werden für die Herstellung derartiger resistiver Feuchtigkeitssensoren als quellfähiger Kunststoff Polyimide, Copolyimide, Aramide, Polyamide, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate, Polysulfone oder Polyethylen eingesetzt, wobei in bevorzugter Weise als Leitfähigkeitszusätze bis zu 50 Gew.-% Graphit oder 3 bis 15 Gew.-% Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 10 100 m²/g, insbesondere etwa 1000 m²/g eingesetzt werden. Bin hohes Maß an Stabilität und eine hohe Linearität der Widerstands-Feuchtigkeitscharakteristik läßt sich dadurch erzielen, daß die Leitfähigkeitszusätze mit Dispergiermitteln, wie z.B. Siloxanen, eingebracht werden und eine maximale 15 Teilchengröße von 25 μm aufweisen.

Prinzipiell kann ein derartiger quellfähiger Kunststoff in konventioneller Weise auf ein entsprechendes isolierendes Trägermaterial aufgebracht werden, um die mechanische Stabi-20 lität sicherzustellen. Die Sensormasse kann hiebei nach dem homogenen Einbringen VOD Leitfähigkeitszusätzen Schleudern, Tauchen oder Sprühen oder auch Streichen, Drücken od.dgl. aufgebracht werden, wobei insbesondere im Falle der bevorzugten Verwendung von Polyimiden als quellfähigem 25 Kunststoff ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines derartigen resistiven Feuchtigkeitssensors im . wesentlichen darin besteht, daß quellfähige Kunststoffe, insbesondere Polyimide und/oder Copolyimide in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, gelöst werden, 30 daß hierauf Leitfähigkeitszusätze, wie z.B. Ruß, in der Lösung dispergiert und homogen verteilt werden, und daß anschließend die Lösung auf einen inerten Träger aufgebracht wird und anschließend getrocknet wird. Für die Lösung von Polyimiden und/oder Copolyimiden in polaren Lösungsmitteln 35 können hiebei auch bereits vollständig imidisierte Materialien Verwendung finden, wodurch sich besonders homogene und

8

entsprechend dünne Schichten mit entsprechend großer Ansprechgeschwindigkeit erzielen lassen. Die Verwendung polarer Lösungsmittel, welche durch Trocknen entfernt werden können, erlaubt es in einfacher Weise, homogene und dünne Schichten 5 aus quellfähigen Kunststoffen mit den zuvor eingebrachten, die Leitfähigkeit erhöhenden Zusätzen auf einen mechanisch inerten Träger aufzubringen. Als isolierendes Trägermaterial kann hiebei in konventioneller Weise Glas, Keramik, oxidierte Silizium-Wafer od.dgl., eingesetzt werden, 10 wobei die Verwendung von Polyimiden in vollständig imidisiertem Zustand in einem polaren Lösungsmittel beliebige Schichtstärken mit vollständiger Homogenität erzielen läßt, da beim nachfolgenden Entfernen, insbesondere Abdampfen des Lösungsmittels, keine chemische Reaktion in der Beschichtung abläuft 15 und dadurch die Gefahr der Ausbildung von Inhomogenitäten in der Oberfläche vermieden wird. Auf diese Weise lassen sich bei extrem kleinen Schichtstärken reproduzierbare Widerstandswerte einstellen. Mit Vorteil wird erfindungsgemäß für die Trocknung so vorgegangen, daß die Trocknung in 20 wenigstens zwei Stufen vorgenommen wird, wobei in der ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 80° und 140°C, insbesondere 120°C, und in jeder weiteren Stufe bei einer um 50 bis 80°C erhöhten Temperatur getrocknet wird, wodurch eine homogene und glatte Oberfläche erzielt wird, welche ein reproduzier-25 bares Ansprechverhalten bei im wesentlichen gleichbleibender Grundeinstellung des Widerstandswertes erzielen 1Eßt. Falle von resistiven Feuchtigkeitssensoren entfällt die für kapazitive Sensoren erforderliche, feuchtigkeitsdurchlässige Deckelektrode, so daß vergleichsweise besonders kurze An-30 sprechzeiten möglich werden. Als polares Lösungsmittel kann im Falle von Polyimiden mit Vorteil Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon Sulfolan verwendet werden, wobei eine vollständige Lösung in einem derartigen polaren Lösungsmittel dann sichergestellt 35 werden kann, wenn als Polyimid ein Copolymeres aus 3,3',4,4'--Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 60 bis 100 Mol.%

Toluylendiamin (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) oder Toluylendiisocyanat (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) und 0 bis 40 % Mol.% 4,4-Methylenbis(phenylamin) oder 4,4'-Methylenbis-(phenylisocyanat) und insbesondere ein lineares Polyimid mit einem 5 Gewichtsmittel von 30000 bis 300000 Binheiten und einem 2ahlenmittel von 10000 bis 60000 eingesetzt wird. Ein derartiges lineares Polyimid kann aus der Lösung durch Tauchen, Sprühen oder Schleudern aufgebracht werden und es wird auf diese Weise sichergestellt, daß die aufgebrachte Schicht über 10 die gesamte Fläche gleichmäßig dick und pinholefrei ist, wobei die Schichten mit bedeutend geringerer Dicke aufgebracht werden können, was insbesondere im Hinblick auf die Ansprechgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung ist.

15 Als lineares Polyimid mit besonders hoher Empfindlichkeit und gegenüber herkömmlichen Polyimidfilmen verbessertem Ansprechverhalten wurde ein Copolymer aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 60 bis Toluylendiamin (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) oder Toluylen-20 diisocyanat (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) und 0 bis 40 % Mol.% 4,4-Methylenbis(phenylamin) oder 4,4'-Methylenbis-(phenylaufgefunden. Die Verwendung eines derartigen isocyanat) Copolymers. insbesondere eines derartigen statistischen Copolymers mit einem Gewichtsmittel von 30000 bis 300000 25 Einheiten und einem Zahlenmittel von 10000 bis 60000 Einheiten, zeichnet sich dadurch aus, daß es in den oben genannten stark polaren Lösungsmitteln ohne weiteres löslich ist, wobei die Haftung und insbesondere die Gefahr eines Verrutschens oder Ablösens der nach dem Trocknen ausgebildeten 30 Polyimidschicht vom Trägermaterial mit Sicherheit dadurch verhindert werden kann, daß vor dem Auftragen der Polyimidschicht ein Haftvermittler, insbesondere organofunktionelle Silane mit einer oder mehreren funktionellen Endgruppen (so Aminopropyltriethoxysilan, Aminoethylaminopropyl-35 trimethoxysilan oder 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan etc.), aufgebracht wird. Derartige organofunktionelle Silane sind

einfach verarbeitbar und zeigen zu üblicherweise verwendeten Trägermaterialien, wie Glas, Keramik, Metall od.dgl., ebenso wie zu den für die Herstellung der feuchtigkeitsempfindlichen Schicht verwendeten linearen löslichen Polyimiden eine große Affinität. Durch die gute Löslichkeit derartiger organofunktioneller Silane sowohl in wässrigen als auch nicht wässrigen Lösungsmitteln lassen sich insbesondere durch Tauchen, Sprühen oder Schleudern extrem dünne Schichten des Haftvermittlers auf dem Trägermaterial aufbringen, so daß die Gesamtdicke des Sensors durch den Haftvermittler nur unwesentlich vergrößert wird.

Die vollständige Entfernung des polaren Lösungsmittels in mehreren Stufen in den angeführten Temperaturbereichen ergibt eine dünne, homogene Polyimidschicht auf dem Träger und eine gleichmäßige Durchtrocknung des Polyimids über die gesamte Fläche und Tiefe des Bauteiles. Gleichzeitig wird mit einer derartigen Temperaturbehandlung überraschenderweise eine weitere Linearisierung der Widerstands-Feuchtigkeits-Charakteristik erzielt, wobei mit Vorteil die maximale Trocknungstemperatur kleiner 280°C, vorzugsweise mit etwa 260°C, gewählt wird.

Um den Aufwand für die nachfolgende Auswerteschaltung gering 25 zu halten, wird mit Vorteil der spezifische Widerstand des leitfähigen, quellfähigen Kunststoffes auf 0,5 \(\Omega\) cm bis 50 k\(\Omega\) cm, insbesondere 5\(\Omega\) cm bis 30 k\(\Omega\) cm eingestellt.

Nach der auf diese Weise vorgenommenen Konditionierung des
30 Polymers durch Trocknung, Erstarrung bzw. gegebenenfalls Ausheilung können die zuvor am Träger vorgesehenen Anschlußkontakte mechanisch, mittels Laser oder durch Plasmaätzen
freigelegt werden und der Sensor mit Anschlußdrähten kontaktiert werden.

with father than a contract

Die Aufbringung der Polymermatrix kann hiebei unmittelbar auf den Träger oder gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines Haftvermittlers erfolgen, wobei für resistive Sensoren die Elektrodenstruktur auch anschließend über das Polymer durch Aufdampfen oder Sputtern hergestellt werden kann und gegebenenfalls photolithographisch strukturiert werden kann. Bei einer derartigen Ausführung müssen die Anschlußkontakte nicht mehr vom Polymer befreit werden, so daß die Strukturierung des Polymers entfallen kann.

10

Die Brfindung wird nachfolgend an Hand von in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. In dieser zeigen: Fig.1 eine Draufsicht auf eine erste Ausbildungsform eines erfindungsgemäßen Peuchtesensors; 15 Fig.2 einen Schnitt nach der Linie II-II durch den Sensor der Fig.1, und Fig.3 eine abgewandelte Ausführungsform in einer zu Fig.2 analogen Darstellung.

In Fig.1, 2 und 3 ist mit 1 ein isolierender Träger be20 zeichnet, welcher beispielsweise aus Glas, Keramik, oxidiertem Silizium-Wafer oder anderen elektrisch isolierenden
organischen oder anorganischen Trägermaterialien bestehen
kann. Auf den gereinigten und getrockneten Träger 1 werden
mittels eines Kathoden-Zerstäubungsverfahrens in einem Prozeß
25 zuerst eine Schicht NiCr mit einer Stärke von 200 nm und
anschließend eine Schicht Au mit einer Schichtstärke von
150 nm aufgebracht. Diese NiCr-Au-Schicht wird daran anschließend in Form von ineinandergreifenden Kammelektroden
2 und 3 photolithographisch strukturiert.

30

Auf die gereinigte und getrocknete, gegebenenfalls mit einem Haftvermittler behandelte Oberfläche des mit den Elektroden 2 und 3 versehenen Substrats bzw. Trägers wird die Lösung eines im voll imidisierten Zustand noch in polaren Lösungsmitteln 35 löslichen Polyimids oder Copolyimids aufgebracht, welches durch Zugabe von etwa 6% Ruß, bezogen auf den Polyimidanteil

in der Lösung leitfähig gemacht wurde und anschließend getrocknet.

Die dünne Polymerschicht 4 wird anschließend über den An-5 schlußflächen der Elektrode entweder mechanisch oder durch Plasmaätzen oder mittels Laser entfernt, um ein Kontaktieren der Blektroden 2, 3 mit Anschlußdrähten 5 zu ermöglichen.

Für die durch Zusatz von Ruß oder Graphit leitfähig gemachte 10 Polyimidschicht 4 wird ein lineares Copolymer aus 3,3',4,4'--Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 60 bis 100 Mol. 8 Toluylendiamin (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) oder Toluylendiisocyanat (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) und 0 bis 40 % Mol.% 4,4'-Methylenbis(phenylamin) oder 4,4'-Methylenbis-(phenyl-15 isocyanat) in einem stark polaren Lösungsmittel wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Sulfolan eingesetzt. Nach dem Aufbringen eines derartigen statistischen Copolymers mit einem Gewichtsmittel von 30000 bis 300000 Einheiten und einem 20 Zahlenmittel von 10000 bis 60000 wurde das Polyimid bei Temperaturen von über 105°C bis maximal 280°C ansteigend getrocknet, wobei in drei Stufen getrocknet wurde und in jeder der drei Stufen die Temperatur gegenüber der zuvor herrschenden Temperatur um jeweils 50 bis 80°C erhöht wurde. Die 25 Trocknung erfolgte beispielsweise bei 120°C, 190°C und 260°C.Das lineare Polyimid wurde aus der Lösung durch Tauchen, Sprühen oder Schleudern aufgebracht. Prinzipiell ist die Verarbeitung des linearen statistischen Copolyimids für die Herstellung der Polyimidschicht 4 direkt aus der bei der 30 Polykondensation erhaltenen Lösung möglich. Ebenso kann aber das Polyimid zuvor ausgefällt, getrocknet und gelagert werden und erst bei Bedarf eine geeignete Lösung hergestellt werden.

Bei der Ausführungsform gemäß Fig.3 wird auf die gereinigte 35 und getrocknete, gegebenenfalls mit einem Haftvermittler behandelte Oberfläche des Substrats bzw. Trägers 1 die mit Ruß bzw. Graphit leitfähig gemachte Lösung des Polyimids wiederum durch Schleudern aufgebracht und in einem Umluftofen in drei Stufen bei etwa 120°C, 190°C und 260°C getrocknet.

5 Auf die so hergestellte leitfähige, dünne Polyimidschicht 4 wird nachfolgend mittels eines Zerstäubungsverfahrens in einem Prozeß zuerst eine Schicht NiCr mit einer Stärke von 200 nm und anschließend eine Schicht Au mit einer Schichtstärke von 150 nm aufgebracht. Diese NiCr-Au-Schicht wird 10 nachfolgend ebenfalls in Form von ineinandergreifenden Kammelektroden 2, 3 photolithographisch strukturiert und mit Anschlußdrähten kontaktiert.

Besonders geringe Schichtstärken und damit hohe Ansprech-15 geschwindigkeit sind durch Schleudern und Drücken erhältlich, wobei ein Dickenbereich von 0,3 μm bis 10 μm, vorzugsweise 0,5 μm bis 2 μm, in Betracht kommt.

20

25

30

#### Patentansprüche:

- Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit Zusätze, wie Kohlenstoff,
   Metallstaub od.dgl., dispergiert sind, zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
  als quellfähiger Kunststoff Polyimide, Copolyimide, Aramide,
   Polyamide, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate,
   Polysulfone oder Polyethylen eingesetzt werden.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitfähigkeitszusätze bis zu 50 Gew.-% Graphit oder 3
   bis 15 Gew.-% Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m²/g, insbesondere etwa 1000 m²/g eingesetzt werden.
- Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitfähigkeitszusätze mit Dispergier mitteln, wie z.B. Siloxanen, eingebracht werden und eine maximale Teilchengröße von 25 μm aufweisen.
- Verfahren zur Herstellung eines resistiven Peuchtigkeitssensors, dadurch gekennzeichnet, daß quellfähige Kunststoffe,
   insbesondere Polyimide und/oder Copolyimide in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, gelöst werden, daß hierauf Leitfähigkeitszusätze, wie z.B. Ruß, in der Lösung dispergiert und homogen verteilt werden, und daß anschließend die Lösung auf einen inerten Träger (1) aufge bracht wird und anschließend getrocknet wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung in wenigstens zwei Stufen vorgenommen wird, wobei in der ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 80° und 140°C,
   insbesondere 120°C, und in jeder weiteren Stufe bei einer um 50 bis 80°C erhöhten Temperatur getrocknet wird.

- 11 -

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Trocknungstemperatur kleiner 280°C, vorzugsweise etwa 260°C, gewählt wird.

5 8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische Widerstand des leitfähigen, quellfähigen Kunststoffes auf 0,5 Ω cm bis 50 k Ω cm, insbesondere 5 Ω cm bis 30 k Ω cm, eingestellt wird.

10

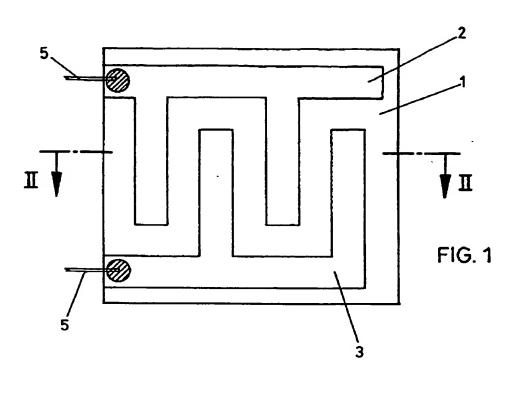
15

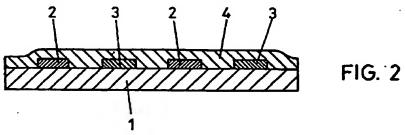
20

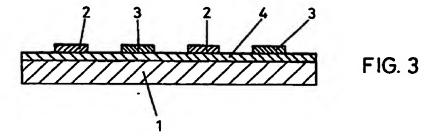
25

30

35







# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.